

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-082909

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G02F 1/1335
G02F 1/1339

(21)Application number : 09-205399

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1997

(72)Inventor : HARADA RYUTARO
MORIYA NORIHISA

(30)Priority

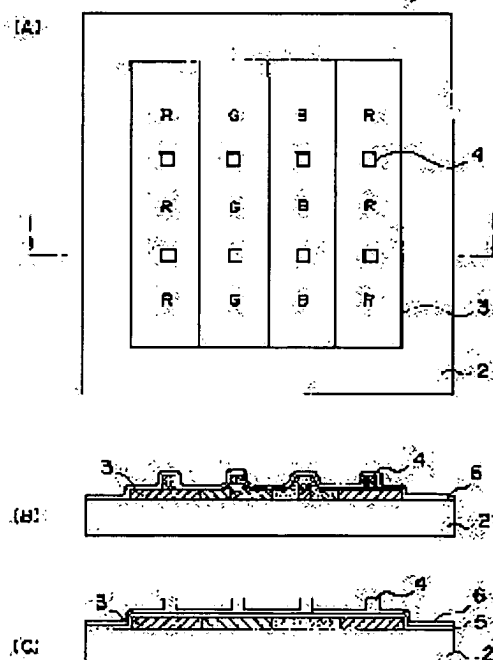
Priority number : 08205260 Priority date : 16.07.1996 Priority country : JP

(54) COLOR FILTER, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a color filter having columns as a substitute for a spacer which are small in number and sufficiently small without influencing the display, by specifying the material, size and strength of the columns as a substitute for a spacer.

SOLUTION: This color filter consists of columns 4 and a color filter layer 3 (R, G, B) comprising color layers formed on a transparent substrate 2. The columns 4 may be formed by depositing each color layer R, G, B, or by forming only the columns 4 on the color layers after the color layers R, G, B are formed. The columns 4 are made of a material essentially comprising any of polyimide resin, polyvinylalcohol resin and acryl resin. The unit column has $\geq 200\mu\text{m}^2$ cross section area at the bottom and $\leq 0.05\mu\text{m}$ plastic deformation under 5mN load. Thereby, the gap can be controlled with high accuracy and strength of the column 4 can be made high enough.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-82909

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 5		G 0 2 F 1/1335	5 0 5
1/1339	5 0 0		1/1339	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-205399
 (22) 出願日 平成9年(1997) 7月15日
 (31) 優先権主張番号 特願平8-205260
 (32) 優先日 平8(1996) 7月16日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

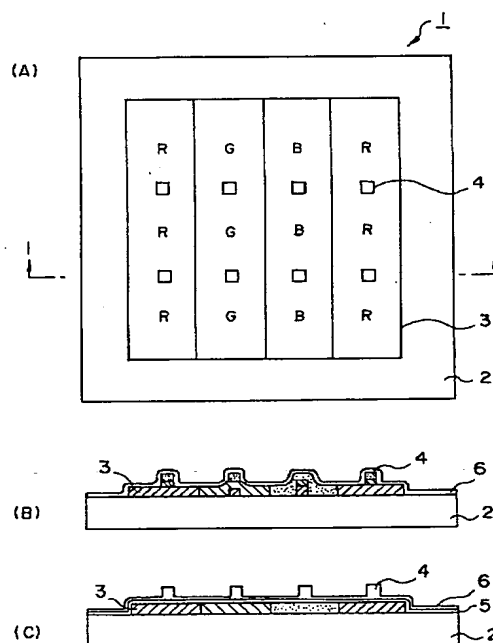
(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (72) 発明者 原田 龍太郎
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 守谷 徳久
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタおよびこれを用いた液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 カラーフィルタと対向基板のギャップ制御機能を行う柱状体を有する液晶用カラーフィルタおよびそれを用いた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 カラーフィルタと対向基板のギャップ制御機能を行う柱状体を有する液晶用カラーフィルタであって、当該柱状体がポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂のいずれかを主成分とする感光性材料により形成されたものであることを特徴とする液晶用カラーフィルタ。柱状体は透明感光性材料により着色層上に形成することもできるし、着色層の重ね合わせにより形成することもできる。また、このようにして得られたカラーフィルタと対向基板とを柱状体を内側として接触させ間隙内に液晶を充填することにより液晶表示装置が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う多数の柱状体を有するカラーフィルタであって、当該柱状体がポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂のいずれかを主成分とする材料により形成されたものであることを特徴とする液晶用カラーフィルタ。

【請求項2】 カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有するカラーフィルタであって、当該単一の柱状体の底面断面積が $200\mu\text{m}^2$ 以上

【請求項3】 カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有するカラーフィルタであって、当該単一の柱状体の荷重 5mN に対する塑性変形量が $0.05\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする液晶用カラーフィルタ。

【請求項4】 カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有するカラーフィルタであって、当該柱状体が柱状体上に透明導電膜を有し、単一の柱状体の荷重 5mN に対する塑性変形量が $0.12\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする液晶用カラーフィルタ。

【請求項5】 柱状体が透明感光性材料によりカラーフィルタの着色層上またはブラックマトリクス層上に形成されたものであることを特徴とする請求項1から請求項4記載の液晶用カラーフィルタ。

【請求項6】 柱状体がカラーフィルタの着色層の重ね合わせにより形成されたものであることを特徴とする請求項1から請求項4記載の液晶用カラーフィルタ。

【請求項7】 柱状体の頂部が平坦であることを特徴とする請求項1から請求項6記載の液晶用カラーフィルタ。

【請求項8】 柱状体が特定着色層に対応する位置にのみ形成されていることを特徴とする請求項1から請求項7記載の液晶用カラーフィルタ。

【請求項9】 柱状体の高さが、着色層の表面から $1\mu\text{m}$ 以上であって $8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項8記載の液晶用カラーフィルタ。

【請求項10】 柱状体がブラックマトリクス上に配列されていることを特徴とする請求項1から請求項9記載の液晶用カラーフィルタ。

【請求項11】 柱状体が規則的に配列されていることを特徴とする請求項1から請求項10記載の液晶用カラーフィルタ。

【請求項12】 対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有しており、当該柱状体がポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂のいずれかを主成分とする材料により形成されたカラーフィルタと、対向基板とを、当該柱状体を内側として接触させて形成される間隙内に液晶が充填されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項13】 対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有しており、当該柱状体がポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂のいずれかを主成分とする材料の着色層の重ね合わせにより形成されたカラーフィルタと、対向基板とを、当該柱状体を内側として接触させて形成される間隙内に液晶が充填されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項14】 対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体が、基板周囲のシール材塗布部分にも形成されていることを特徴とする請求項12および請求項13記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、パーソナルコンピュータに代表される液晶表示装置に関し、特に液晶表示装置のカラーフィルタが対向基板とのギャップ制御機能を行う多数の微小柱状体を有しており、当該柱状体が特定の材料、形状および強度で最適化されていることを特徴とするカラーフィルタおよびこれを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の液晶表示装置においては、互いに向かい合う2枚の基板間隔を維持するために、これらの間にスペーサを設け、これによって液晶層の厚みを面内均一に保持するようにしたものが知られている。このスペーサには通常、プラスチックやシリカの球状粒子がギャップ制御粉体として用いられている。このスペーサは用途および液晶の厚さに応じて、直径 $1.5\sim 8.0\mu\text{m}$ のものが用いられている。また、スペーサは一方の基板に散布し、外周部分をシール材により封着することによって用いられている。しかし、上述のように散布工程で行うため、設置される位置は特定化されず、表示画素部に位置したり数個が集まって凝集したりする状況が生じる。また、電圧印加時やセル搬送中にスペーサが移動し配向膜を損傷する恐れもある。このため、設置位置を特定し、スペーサの移動を防止する目的でカラーフィルタの着色層を3層重畳して形成した3層構造部をスペーサ代替としたギャップ機能付きカラーフィルタが提案されている（特開平5-196946号公報）。しかし、同公開公報ではブラックマトリクス部に3層構造体を形成することの開示はあるものの、スペーサの機能を十分に満足するものであることの開示はされていない。すなわち、広開口率化に伴うブラックマトリクスの微細化により3層構造体をブラックマトリクス上に形成するためにはそのサイズの微小化も余儀なくされる。また、たとえブラックマトリクス上に形成されなくても、その数量は画素表示に影響を及ぼさないためにもできるだけ少なくする必要がある。つまり、3層構造体が微小であり、小量で強い強度を有することが肝要である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解決するものであり、その目的とするところは、スペーサの代替部となる柱状体の材料、サイズ、強度を規定することにより、表示に影響を与えることなく十分に微小であり、かつ少数の柱状体でスペーサの代替部を有するカラーフィルタおよび液晶表示装置を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の液晶用カラーフィルタの第1の態様は、カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う多数の柱状体を有するカラーフィルタであって、当該柱状体がポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂のいずれかを主成分とする材料により形成されたものであることを特徴とする液晶用カラーフィルタ、にある。かかる材料による液晶用カラーフィルタであるため精度良くギャップ制御ができ柱状体の強度を十分に高くすることができる。

【0005】本発明の液晶用カラーフィルタの第2の態様は、カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有するカラーフィルタであって、当該単一の柱状体の底面断面積が $200\mu\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする液晶用カラーフィルタ、にある。かかる液晶用カラーフィルタであるため精度良くギャップ制御ができ柱状体の強度を十分に高くすることができる。

【0006】本発明の液晶用カラーフィルタの第3の態様は、カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有するカラーフィルタであって、当該単一の柱状体の荷重 5mN に対する塑性変形量が $0.05\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする液晶用カラーフィルタ、にある。かかる液晶用カラーフィルタであるため精度良くギャップ制御ができ柱状体の強度を十分に高くすることができる。

【0007】本発明の液晶用カラーフィルタの第4の態様は、カラーフィルタと対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有するカラーフィルタであって、当該柱状体が柱状体上に透明導電膜を有し、単一の柱状体の荷重 5mN に対する塑性変形量が $0.12\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする液晶用カラーフィルタ、にある。かかる液晶用カラーフィルタであるため精度良くギャップ制御ができ柱状体の強度を十分に高くすることができる。

【0008】本発明の液晶表示装置の第1の態様は、対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有しており、当該柱状体がポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂のいずれかを主成分とする材料により形成されたカラーフィルタと、対向基板とを、当該柱状体を内側として接触させて形成される間隙内に液晶が充填されていることを特徴とする液晶表示装置、にある。かかる液晶表示装置であるため、ギャップ精度の高い液晶表示装置が得られる。

【0009】本発明の液晶表示装置の第2の態様は、対向基板とのギャップ制御機能を行う柱状体を有しており、当該柱状体がポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂のいずれかを主成分とする材料の着色層の重ね合わせにより形成されたカラーフィルタと、対向基板とを、当該柱状体を内側として接触させて形成される間隙内に液晶が充填されていることを特徴とする液晶表示装置、にある。かかる液晶表示装置であるため、ギャップ精度の高い液晶表示装置が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明の液晶用カラーフィルタの一例を示す概略構成図であり、図1(A)はその平面図、図1(B)は、図1(A)の1-1線における断面図である。図1に示されるように、本発明の液晶用カラーフィルタ1は、透明基板2の上に形成され、着色層からなるカラーフィルタ層3(R, G, B)と柱状体4を基本構成としている。なお、柱状体4は、図1(B)のように、R, G, Bの各着色層を積み重ねることにより形成してもよいし、図1(C)のように、R, G, Bの各着色層を形成した後、柱状体4のみを着色層上に別に形成してもよい。図1(C)のように着色層上に別に形成する場合は着色層に影響を及ぼさないように透明材料により形成することが好ましい。この場合、透明材料にオーバーコート層6を兼ねた役割を持たせることもできる。

【0011】柱状体は、図1のように各着色層に設けてもよいし強度的に問題がなければ特定の着色層にのみ、あるいは間隔を空けて設けてもよい。柱状体4は図1(A)では断面正方形に図示されているが、特に正方形である必要はなく、断面円形や楕円形、長方形などのその他の形状のものであっても差し支えない。また、非表示部以外のガラス面にも柱状体を形成することができ、柱状体を非表示部、特に基板周囲のシール材塗布部に同様の柱状体を形成することが好ましい。従来、シール材中にもスペーサを混合させ、基板間隔を一定にする役割をさせているが、その代替機能を果たすことができるからである。これら非表示部における柱状体の底面断面積は特に微小であることを要求されない。

【0012】カラーフィルタ1の表面には、着色層3と透明導電膜層(ITO)5を有している。図1(B)の場合は透明導電膜層5を柱状体4の下部に設けることができ、対向基板との接触を防止する上で有利である。なお、本発明のカラーフィルタをIPS方式(In-Plane-Switching)に適用する場合には、透明導電膜層(ITO)5は必要ない。また、必要であれば、ブラックマトリクス層およびオーバーコート層を有していてもよい。ブラックマトリクス層を形成する場合には、柱状体4はブラックマトリクスの存在する上に形成するのが、画素表示部を有効に利用する上で好まし

い。

【0013】また、オーバーコート層を形成する場合には、有機、無機材料共にオーバーコート層として用いることができる。オーバーコート層が有機材料である場合、通常の保護膜の機能の他に、オーバーコート材料に感光性を持たせれば、柱状体4とオーバーコート層を同時に形成することが可能である。この場合、例えば全面のフラッシュ露光と柱状体部分のパターン露光とを組み合わせた2重露光を行うことで達成できる。また、透明導電膜5形成後に柱状体4を形成することも可能である。また、オーバーコート層が無機材料(SiO₂、等)である場合、オーバーコート層の膜厚を薄く設定することができるので、柱状体4を着色層の重ね合わせで形成した場合、着色層3のギャップ量を低下させることなく、着色層3および柱状体4を保護することができる。

【0014】また、ブラックマトリクスを樹脂系ブラックマトリクスとし、柱状体4をその上に形成する場合、ブラックマトリクス層自身の膜厚が通常、1.0~2.0μm程度あり、柱状体部がその上に形成されるので、柱状体4と着色層3のギャップ量が広がり、柱状体部を高くしたい場合には有効である。

【0015】また、ブラックマトリクス上に形成する場合で、TFTやIPS方式のように対向基板側にスイッチング機能を有する場合には、対向基板のTFTを避ける位置に柱状体4を形成することが望ましい。さらに、TFT上に樹脂ブラックマトリクスを設ける場合には、その位置に対応するようにカラーフィルタ側で柱状体4を設けることが望ましい。なお、上記のように対向基板のTFTを避ける位置に柱状体を形成した場合においても、柱状体4の形成時の位置ズレや張り合わせ時の位置ズレ等によりTFTと柱状体4が接触するおそれはある。このことによりTFTを破壊する可能性が生じる。

【0016】また、TFT上に樹脂ブラックマトリクスを設け、その位置に対応するようにカラーフィルタ側で柱状体4を設ける場合においても、柱状体4の面内での個数を少なくした場合、TFTにかかる負荷が大きくなり、TFTを破壊する可能性が生じる。TFTが破壊された場合、通常TFT方式でよく用いられるノーマリーホワイトモード(電圧無印加時にはTN液晶が90°ねじられた状態にある)では、破壊された部分は電圧印加の有無にかかわらず、完全に光を透過することになる。これはカラーフィルタ単色の透過光と対応する。通常はその視感透過率(Y値)は緑色>赤色、青色であり緑色が最も光を透過する。例えば、破壊されたTFTが緑色(G)の着色部に対応するものであれば、緑色のY値が高いことから、他の色に比べて輝点が目立つことになる。従って、柱状体4は緑色の着色部分を避け、赤色(R)、青色(B)部分に形成することが好ましい。

【0017】この柱状体4の高さは、着色層の表面から1μm~8μmの高さとすることが好ましい。1μm以

下ではセル中に液晶を注入するとき、時間がかかるため、プロセスタイムに制約を受けるからである。また、ギャップを厚くすればするほど応答速度が遅くなるとともに、8μm以上の柱を形成する場合には、透明樹脂による柱状体でも、塗布面内の均一性が十分に得られない。まして3色重ね合わせによる柱状体の形成では面内均一性の達成は実現が困難である。さらに高すぎると配向膜のラビング工程でラビングのかげになる部分が発生する可能性があり好ましくない。通常は、4~6μm程度の高さとするのが好ましい。さらに柱状体4の高さの面内均一性に関しては、TFT方式の場合には通常のスぺーサ散布方式の経験から±0.3μmの精度が必要とされる。また、この柱状体4は規則的に配列させることが望ましい。これはカラーフィルタ作製上の不良突起と区別することを容易とするためと、等間隔で柱状体を形成することで対向基板面にあたる力が分散できること等がその理由である。さらにまた、この柱状体4の最表面は平坦であることが望ましい。平坦であると、通常のスぺーサビーズが点接触であるのに比べ、面接触で対向基板と接触でき応力を分散できるからである。

【0018】なお、着色層を重ね合わせて柱状体4を形成し、さらにオーバーコート層を有機材料で形成する場合で着色層の表面平坦性のみを向上させる場合には、柱状体4を抜くパターンとしてオーバーコート層が柱状体の上に形成されないようにしてパターン露光し、現像することで、柱状体4のみを露出させても良い。また、対向基板が柱状体4に対応する絶縁層を有する場合には、柱状体4にも透明導電膜層を形成しても良い。対向基板との接触が防止されるからである。

【0019】本発明において、カラーフィルタ層3(R、G、B)および柱状体4は通常のフォトリソ工程によって形成される。すなわち、透明基板あるいはブラックマトリクスが形成された基板に、スピンコート、ロールコート等の手段により、着色感材を所定の膜厚になるように形成した後、露光、現像、処理の工程を行う。同様の工程をR、G、Bに関して繰り返し行う。また、必要ならば、着色感材の上にさらに感光性ポジ型レジストを塗布し露光・現像を行って必要部分のパターンを残し、R、G、Bに関して同様の工程を繰り返し行い、所定の着色画素となる部分および柱状体となる部分を形成する。感光性ポジ型レジストを用いる場合には、柱状体となる部分に感光性ポジ型レジストをエッチングした後剥離除去しないでそのまま着色層と共に柱状体として残しても良い。この場合には、柱状体部が着色層とポジ型レジスト層との2層になるので柱状体形成には有利である。R、G、Bの着色層形成工程は通常の着色層3のみを形成し、オーバーコート層に感光性を持たせて、図1(C)のように柱状体をオーバーコート層のみで形成することも可能である。また、前述のように、オーバーコート層を柱状体部以外の非柱状体部のみに形成して、

10

20

30

40

50

着色画素部の平坦性も向上させることが可能である。

【0020】

【実施例】

(カラーフィルタに関する試作例) ギャップ制御のための柱状体として適切な材料、サイズ、強度を把握するために以下の各種の試作品(試作1~試作5)を作製し、比較試験を行った。

①試作1 柱状体の組成材料による強度を確認するための試験であって、柱状体を構成する着色層の材料樹脂には、アクリル系、ポリビニルアルコール系、ポリイミド系の3種の樹脂を使用した。なお、アクリル系、ポリビニルアルコール系は感光性着色材料であるが、ポリイミド系は非感光性のものである。

②試作2 柱状体の底面断面積の違いによる塑性変形量を測定するための試験であって、アクリル系の着色感材を使用して各種のサイズ、底面断面積の柱状体を有するカラーフィルタを作製した。柱状体部を当該着色感材の重ね合わせで形成した。なお、表面にITOを成膜したものも試作した。これらの柱状体のサイズおよび断面積は柱状体形成の際のフォトマスクのパターンサイズを変えることによって調整した。

③試作3 柱状体の底面断面積の違いによる塑性変形量を測定するための試験であって、柱状体部分にアクリル系の透明感光性材料を使用して各種のサイズ、底面断面積の柱状体を有するカラーフィルタを作製した。着色層はアクリル系着色感材を用い、柱状体部のみをアクリル系の透明感材とした。また、これらの柱状体のサイズおよび断面積は上述のように、柱形成の際のフォトマスクのパターンサイズを変えることによって調整した。なお、表面にITOを成膜したものも試作した。

④試作4 柱状体の耐荷重強度を調べるための試験であって、アクリル系の着色感材を使用し、柱状体の底面断面形状を $15 \times 25 \mu\text{m}$ の矩形形状として、荷重を変えた場合の弾性変形量、塑性変形量を測定した。

⑤試作5 柱状体の底面断面積の違いによるITOの破壊荷重を測定するための試験であって、アクリル系の着色感材を使用して各種のサイズ、底面断面積の柱状体を有するカラーフィルタを作製した後、その表面にITOを成膜した。

なお、試作1~試作5のいずれもブラックマトリクス層は使用しなかった。

【0021】〔試作1〕次に、ギャップ機能を有する柱状体の形成方法を試作1に基づいて説明する。試作1は、3色のライン上にそれぞれ一定間隔で柱状体を形成する場合であって、この方法の製造方法の一例を図2から図4を参照して説明する。図2は、本発明の液晶用カラーフィルタの一実施形態の第1の工程を示す図である。図2(A)はその平面図、図2(B)は、図2(A)のa-a線における断面図である。なお、図2(A)においては透明基板2は省略されている。以下、

同様である。図2のように、まず透明基板2上に着色材料としてアクリル系のネガ型感材(富士ハントエレクトロニクステクノロジー株式会社製「カラーモザイクCR-7001」)を使用して、赤色(R)のストライプを厚さ $3.5 \mu\text{m}$ で形成する。ここでは、柱状体を各色の領域に形成させるために、本来の赤色(R)のストライプに加えて、緑色(G)の領域および青色(B)の領域の所定個所に赤色(R)の柱状体 R_1 を同じ $3.5 \mu\text{m}$ の厚みに形成する。なお、比較試験のため、柱状体の基板に平行な底面におけるサイズおよび面積は表3に示す各種のものを形成した。

【0022】図3は、第2の工程を示す図である。図3(A)はその平面図、図3(B)は、図3(A)のb-b線における断面図である。次いで、図3のように、透明基板上に着色材料としてアクリル系のネガ型感材(同社製「カラーモザイクCG-7001」)を使用して、緑色(G)のストライプを厚さ $3.5 \mu\text{m}$ で形成する。この緑色(G)のストライプによって、あらかじめ緑色(G)の領域の所定個所に形成された赤色(R)の柱状体 R_1 は覆われる。また、青色(B)の領域にも柱状体 G_1 を R_1 の上に形成する。

【0023】図4は、第3の工程を示す図である。図4(A)はその平面図、図4(B)は、図4(A)のc-c線における断面図である。次いで、図4のように、透明基板上に着色材料としてアクリル系のネガ型感材(同社製「カラーモザイクCB-7001」)を使用して、青色(B)のストライプを厚さ $3.5 \mu\text{m}$ で形成する。ここでは本来の青色(B)のストライプに加えて青色(B)の柱状体 B_1 を赤色(R)の柱状体 R_1 の上に緑色(G)のストライプを介して厚さ $3.5 \mu\text{m}$ に形成する。また、赤色(R)のストライプ上に形成した緑色(G)の柱状体 G_1 の上にも柱状体 B_1 を形成する。

【0024】以上の結果、緑色(G)のストライプパターン領域には、 $R_1 + G + B_1$ からなる柱状体が、赤色(R)のストライプパターン領域には、 $R + G_1 + B_1$ からなる柱状体が、青色(B)のストライプパターン領域には、 $R_1 + G_1 + B$ からなる柱状体が、着色層表面からは $4.7 \mu\text{m}$ の高さで突出されて形成された。上記の形成方法はネガ型の感光性材料であるアクリル系感材、ポリビニルアルコール系感材についての方法であり、ポリイミド系はポリイミド前駆体による非感光性の着色材料を塗布後、その上にポジ型のレジスト材料を塗布し使用した。露光、現像、エッチング、レジスト剥離処理後、着色層をポリイミド化した。フォトマスクにはネガ型とは反転したフォトマスクを使用した。いずれの場合も各層の柱高さ $4.7 \mu\text{m}$ に調整した。また、上記柱状体を形成するためのマスクパターンは、通常のカラーフィルタ形成用のフォトマスクに柱状体形成部分のパターンのみを付加するだけであるのでその他の格別の要素を加える必要はない。以上の試作品を、アクリル

系（富士ハントエレクトロニクステクノロジー株式会社製「カラーモザイク」）、ポリビニルアルコール系（ザ・インクテック株式会社製「試作品」）、ポリイミド系（BREWER SCIENCE社「試作品」）の3種の着色感材について作製した。

【0025】〔試作2〕試作1と同様な製法により、カラーフィルタ基板を作製した。ただし、試作1と同一のアクリル系着色感材を使用し、柱状体の底面断面の大きさによる塑性変形量を測定するため、柱状体の底面断面サイズを $5 \times 15 \mu\text{m}$ から $25 \times 25 \mu\text{m}$ の各種サイズとした。これらのサイズは、柱状体形成の際のフォトマスクのパターンサイズを変えることによって調整することができる。また、着色層上にITOによる透明導電膜層5（膜厚 1500 \AA ）を設けたものも試作した。

【0026】〔試作3〕柱状体を透明感光材料で形成し、その底面断面の大きさによる塑性変形量を測定するため、柱状体の底面断面サイズを $5 \times 15 \mu\text{m}$ から $25 \times 25 \mu\text{m}$ の各種サイズとした。これらのサイズは柱状体形成の際のフォトマスクのパターンサイズを変えることにより調整することができる。

【0027】試作3に基づいて、ギャップ機能を有する柱状体の他の形成方法を説明する。試作3は、3色のライン上にそれぞれ一定間隔で柱状体を形成する場合であって、この方法の製造方法の一例を図5から図7を参照して説明する。図5は、本発明の液晶用カラーフィルタの他の実施形態の第1の工程を示す図である。図5

(A)はその平面図、図5(B)は、図5(A)のd-d線における断面図である。まず、図5のように、まず透明基板2上にネガ型のアクリル系着色感材（富士ハントエレクトロニクス株式会社製「カラーモザイク」）を使用して、赤色(R)のストライプ、緑色(G)のストライプ、青色(B)のストライプからなる着色層3を形成した。各着色層の膜厚は $1.5 \mu\text{m}$ とした。これらの形成工程は通常のカラーフィルタの形成工程と同様である。柱状体を着色層の重ね合わせで形成する場合には着色層自体も厚膜に形成する必要があるが、柱状体を着色*

<測定方法>

測定機 株式会社島津製作所製「ダイナミック超微小硬度計DUH-201」

測定方法 圧子押し込み試験(MODE1)を用いて測定

測定条件 試験荷重 5.0 mN (0.51 gf)

保持時間 5秒

負荷速度 0.236994 mN/S

圧子種類 三角錐圧子 115°

図8は、ダイナミック硬さ値を求める荷重試験を説明する図である。まず、図8(A)のように設定荷重 5.0 mN までの負荷を上記負荷速度で、先端が三角錐状の三角錐圧子(図8(C))で着色層に与え、 5.0 mN に到達後、5秒間の間荷重を保持した後、その時の荷重(5.0 mN)と圧子の押し込み深さからダイナミック

*層3形成後に透明感光性材料で形成する場合は、着色層を薄くすることができる利点がある。

【0028】図6は、第2の工程を示す断面図である。図6(A)はその平面図、図6(B)は、図6(A)のe-e線における断面図である。次いで、図6のように、着色層上に透明感光性材料(アクリル系感材)を使用して柱状体4を形成する。予定される柱高さに形成するため、膜厚 $5.5 \mu\text{m}$ の塗布層を形成し、柱状体4部分のみをフォトマスクを介して露光し、所定の現像処理、乾燥を行った。柱状体4は着色層上 $4.7 \mu\text{m}$ の高さで形成された。図7は、第3の工程を示す図である。次いで、ITOからなる透明導電膜層5をスパッタリングにより柱状体4及び着色層3上に形成する。透明導電膜層の膜厚は、 1500 \AA とした。

【0029】〔試作4〕試作1と同様な製法により、カラーフィルタ基板を作製した。ただし、試作1と同一のアクリル系着色感材を使用し、柱状体の底面断面サイズを $15 \times 25 \mu\text{m}$ として、柱状体にかかる負荷(荷重)を変えた場合の総変形量と塑性変形量を測定し、弾性変形量を求めた。

【0030】〔試作5〕試作1と同様な製法により、ITOによる透明導電膜層付きカラーフィルタ基板を作製した。ただし、試作1と同一のアクリル系着色感材を使用し、柱状体の底面断面の大きさによるITO破壊負荷を測定するため、柱状体の底面断面サイズを $5 \times 15 \mu\text{m}$ から $25 \times 25 \mu\text{m}$ の各種サイズとした。これらのサイズは柱状体形成の際のフォトマスクのパターンサイズを変えることにより調整することができる。透明導電膜層は柱状体付きカラーフィルタを作製した後、スパッタリングにより柱状体の上を含め全面に膜厚 1500 \AA に形成した。

【0031】(カラーフィルタの評価)

〔試作1〕試作1によるカラーフィルタの着色層部分(柱状体のない部分)の強度を、超微小硬度計を使用し、以下の方法で測定した。

硬さ値を求めた(図8(B))。

【0032】その結果は、表1に示すとおりであり、アクリル系<ポリビニルアルコール系<ポリイミド系の傾向が認められた。なお、表1中の測定単位は、ダイナミック硬さに対する値を示す。

〔表 1〕

着色層	カラーフィルタの種類		
	アクリル系	PVA系	ポリイミド系
R	50.5	53.4	62.8
G	51.8	54.3	56.7
B	54.2	56.9	58.6
平均	52.2	54.9	59.4

【0033】試作1によるカラーフィルタの柱状体部分のダイナミック硬さを、上記と同一の方法で測定した。その結果は、表2に示すとおりであり、この場合にも着色層と同様にアクリル系<ポリビニルアルコール系<ポリイミド系の傾向が認められた。なお、表2中の測定単位は、ダイナミック硬さに対する値を示す。このことより、柱状体の硬さは、着色層に使用する樹脂材料によって左右されることが確認された。アクリル系に比べポリビニルアルコール系は、柱状体の強度が1.13倍、*

*ポリイミド系は1.27倍の強度が得られる。これはギャップ制御機能を有する柱状体をカラーフィルタに形成した場合、アクリル系が柱状体を一定面積に対して、1000個設ける必要があるのに対して、ポリビニルアルコール系では88個、ポリイミド系では78個の個数でよいことを意味する。なお、表2中、「R上」とは、赤の着色層上に形成された柱状体を意味する。

【0034】

【表2】

着色層	カラーフィルタの種類		
	アクリル系	PVA系	ポリイミド系
R上	36.3	43.2	52.4
G上	39.9	44.8	46.3
B上	40.0	43.6	49.2
平均	38.7	43.9	49.3

【0035】〔試作2〕試作2によるカラーフィルタの柱状体部分の強度を、超微小硬度計を使用して、以下の※

<測定方法>

測定機 株式会社島津製作所製「ダイナミック超微小硬度計DUH-201」

測定方法 負荷-除荷試験(MODE2)を用いて測定

測定条件 試験荷重 5.0mN(0.51gf)

保持時間 5秒

負荷速度 0.236994mN/S

圧子種類 円柱状圧子 50 μ m ϕ ($\pm 2\mu$ m)

【0036】図9は、塑性変形量、弾性変形量を求める荷重試験を説明する図である。図9(A)は試験時における時間経過とその時の荷重を表しており、まず円柱状圧子を用いて一定の負荷速度で柱状体部分に設定荷重の5.0mNに到達するまで負荷を与える。次に、5秒間設定荷重を保持する。さらに、一定の除荷速度(負荷速度と同じ)で除荷を行い無負荷の状態に戻す。これにより一回の測定が終了する。実際には図9(B)に示すように、負荷時には設定荷重までは押し込み深さがD1まで増し、除荷時には押し込み深さがD2まで戻る。D2★40

★は除荷後にも変形した量であるので、塑性変形量を表し、D1は設定荷重での総変形量を表す。従って、D1からD2を差し引けば、設定荷重での弾性変形量を算出できる。

【0037】表3は、R、G、Bの着色層上に形成した柱状体の柱サイズとその柱状体に測定条件の5mNの荷重をかけた場合の測定結果を示したものである。

【0038】

【表3】

着色層	柱サイズ	柱面積	荷重	D1	D2	弾性変形	塑性変形
R上	5 \times 15	75	5.01	0.423	0.104	0.139	0.104
	10 \times 10	100	5.006	0.248	0.079	0.169	0.079
	10 \times 20	200	5.008	0.153	0.039	0.114	0.039
	15 \times 15	225	5.004	0.13	0.047	0.083	0.047
	15 \times 25	375	5.009	0.129	0.047	0.082	0.047
	20 \times 20	400	5.005	0.097	0.026	0.071	0.026
	25 \times 25	625	5.004	0.098	0.041	0.057	0.041
G上	5 \times 15	75	5.008	0.165	0.052	0.113	0.052
	10 \times 20	200	5.006	0.152	0.041	0.111	0.041
B上	5 \times 15	75	5.004	0.183	0.046	0.137	0.046
	10 \times 20	200	5.004	0.144	0.039	0.105	0.039

着色層	柱サイズ	柱面積	荷 重	D1	D2	弾性変形	塑性変形
R上	5×15	75	5.009	0.283	0.120	0.163	0.122
	10×10	100	5.009	0.351	0.110	0.241	0.110
	10×20	200	5.013	0.212	0.090	0.122	0.090
	15×15	225	5.008	0.189	0.111	0.078	0.111
	15×25	375	5.009	0.130	0.056	0.074	0.056
	20×20	400	5.011	0.163	0.108	0.055	0.108
	25×25	625	5.008	0.160	0.084	0.076	0.084

【0047】ITO層を設けない表5の試作3と同様、総変形量(D1)が $100\mu\text{m}^2$ と $200^2\mu\text{m}$ を境として変化していることがわかる。また表5と比較して弾性変形量はほぼ同一の値を示しているのに対し、塑性変形量は柱サイズの依存性はみられず、 $0.1\mu\text{m}$ 前後の値を示している。これらのことから、試作2と同様、弾性変形量は下地の透明柱状体に依存し、塑性変形量は無機膜であるITO層に依存することがわかる。この場合*

<測定方法>

測定機 株式会社島津製作所製「ダイナミック超微小硬度計DUH-201」

測定方法 負荷-除荷試験(MODE2)を用いて測定

測定条件 試験荷重 5.0mN~500mN

保持時間 5秒

負荷速度 0.236994mN/S

圧子種類 円柱圧子 $50\mu\text{m}\phi(\pm 2\mu\text{m})$

【0049】図10は、柱状体の荷重に対する変形量を示すグラフと測定数値である。図10(A)は、試作4のカラーフィルタの柱状体部分を測定した結果をグラフ化したものであり、図10(B)は、その測定数値を示す表である。グラフより明らかなように、100mN以上の荷重がかかった場合には、弾性変形と塑性変形の傾きが同じとなる。このことから、柱状体が破壊されていくことがわかる。すなわち、 $15\times 25\mu\text{m}$ の柱状体では、柱1個で100mN(10.2gf)の耐荷重に耐えられ、実用上十分な値であることがわかる。ところで、この柱状体がいかに実用的といっても限界は存在する。図10のグラフから明らかなように、100mN以上の荷重をかけた場合には変形量が急激に変化する。作業時にたとえば柱状体の高さが $4\mu\text{m}$ あったとしても、200mNの荷重をかけた場合には、 $0.5\mu\text{m}$ の塑性変形となり、ギャップ制御は $3.5\mu\text{m}$ になってしまふ。着色層を重ねあわせて柱の高さを高くさせるためには、一般的には着色層を厚くする必要があり、設計およびプロセスが非常に困難になる。一方、100mN以下※40

<測定方法>

測定機 株式会社島津製作所製「ダイナミック超微小硬度計DUH-201」

測定方法 負荷-除荷試験(MODE2)を用いて測定

測定条件 試験荷重 5.0mN~750mN

保持時間 5秒

負荷速度 0.236994mN/S

圧子種類 円柱圧子 $50\mu\text{m}\phi(\pm 2\mu\text{m})$

【0052】図11は、柱状体部分のITO破壊負荷試験の結果を示す図である。上記試験荷重での総変形量をプロットしたものが図11であり、図のように、 $10\times$

*には、5mNの荷重に対して $0.12\mu\text{m}$ 以下に変形量を想定して柱状体を設計すれば、柱サイズの依存性なく柱状体を配置できる。

10 【0048】〔試作4〕次に、試作4による試作カラーフィルタの柱状体部分の荷重試験を、以下の方法で実施した。この場合の柱状体4の断面積は、前記のように $15\times 25\mu\text{m}$ である。パラメータとして荷重を変化させ、弾性変形量および塑性変形量を測定した。

※の荷重では、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の塑性変形であり、最初からその変形量を見込んで柱状体の設計が可能になる。

【0050】もちろん着色層を形成後、透明樹脂をパターンニングして柱状体を形成する場合には、上述のような荷重に対する組成変形量を加味して最終的に必要な柱状体の高さを設計すればよい。また、後述のように表8から荷重5mNに対するマイクロバール1個の塑性変形量は $0.5\mu\text{m}$ であるのに対し、柱状体では上述のように200mNの荷重である。つまり、約40倍の荷重に耐え得ると言える。このことから実用上十分な値であることがわかる。

【0051】〔試作5〕次に、試作5によるカラーフィルタの柱状体部分のITO破壊負荷試験を、以下の方法で実施した。この場合の柱状体の断面積は、 10×10 、 15×15 、 20×20 、 $25\times 25\mu\text{m}$ の4種類である。これらの柱状体に対して荷重を変化させ、その後の基板を顕微鏡で観察し、ITOの破壊の有無を確認し破壊される以上の荷重を負荷させた。

100 μm では200mN、 $15\times 15\mu\text{m}$ では350mN、 $20\times 20\mu\text{m}$ では500mN、 $25\times 25\mu\text{m}$ では750mNでITOが破壊されることが確認できた。

また、グラフから明らかなように、ITO破壊時に変曲点が存在することが確認できる。また、柱サイズにより破壊変曲点が異なることがわかる。いずれのサイズでもITOの破壊荷重は通常、柱状体にかかる荷重に比べれば遙かに高く、この柱状体がギャップ制御材料として十分に機能を果たすことが確認された。

【0053】(比較例)次に、通常のカラフィルタに球状のスペーサを使用した場合のスペーサの塑性変形量を測定した。すなわち、試作1と同様にして形成された柱状体のないカラフィルタ基板に、平均粒子径 $5.0 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.19 \pm 0.01 \mu\text{m}$ のスペーサ(積水ファインケミカル株式会社製「マイクロパールSPN-205」)を散布したものについて、試作2と同一の測定方法で測定した。その試験方法は下記のとおりである。なお上記スペーサについては以下、「マイクロパール」と呼ぶ。

【0054】(マイクロパールの試験方法) IPA (イソメ

*プロピルアルコール 純正化学株式会社製)にマイクロパールを少量添加し、十分に攪拌させて分散液を作製する。マイクロパールが分散したIPA溶液に布片をピンセットを用いて浸漬させる。上記布片をカラフィルタにこすりつけ、マイクロパールを付着させる。その後、室温でIPAを乾燥させる。顕微鏡により着色画素1個について、マイクロパールが1個付着したものを確認し、測定対象とした。ただし表10については比較のため、マイクロパール1個のものと2個のものを測定した。

【0055】その結果は、表7~表10に示すとおりであるが、表7、表8に示すように、マイクロパールの荷重5mNに対する塑性変形量は0.5から0.6 μm 程度であり、本発明の柱状体に比べて一桁程度、塑性変形量が大きいことがわかる。

【0056】

【表 7】

サンプル種類	荷 重	D1	D2	弾性変形	塑性変形
標準CP(R) + マイクロパール	5.006	1.761	0.606	1.155	0.606
標準CP(G) + マイクロパール	5.01	1.769	0.647	1.122	0.647
標準CP(B) + マイクロパール	5.009	1.803	0.681	1.122	0.681

【0057】

※ ※ 【表 8】

サンプル種類	荷 重	D1	D2	弾性変形	塑性変形
標準CP(R) + ITO + マイクロパール	5.014	1.701	0.508	1.193	0.508
標準CP(G) + ITO + マイクロパール	5.014	1.713	0.516	1.197	0.516
標準CP(B) + ITO + マイクロパール	5.004	1.688	0.515	1.173	0.515

【0058】

★ ★ 【表 9】

サンプル種類	荷 重	D1	D2	弾性変形	塑性変形
ガラス + マイクロパール	5.014	1.596	0.423	1.173	0.423
ガラス + マイクロパール	7.014	1.861	0.516	1.345	0.516

【0059】

☆ ☆ 【表 10】

サンプル種類	荷 重	D1	D2	弾性変形	塑性変形
標準CP(B) + ITO + マイクロパール 1 個	5.004	1.688	0.515	1.173	0.515
標準CP(B) + ITO + マイクロパール 2 個	5.014	0.894	0.328	0.666	0.328

【0060】次に、表8と表9を比較すると、表8の標準的なカラフィルタ+ITO+マイクロパールの塑性変形量が、0.51 μm 程度であるのに対し、ガラス上にマイクロパールを付着させたサンプル(表9)では、その塑性変形量が0.42 μm 程度である。その差はカラフィルタ自身に寄与する変形量であって、0.1 μm 以下であり、そのほとんどの変形がマイクロパールの変形であると推定できる。表9のように荷重を変化させたと、総変形量、塑性変形量ともに変化する事により、マイクロパールが変形することがわかる。マイクロパールの個数が塑性変形量に影響することを確認するために、1画素に2個のマイクロパールが存在するものについて測定を行った。結果は表10に示すとおりである。塑性変形量を少なくするためには、1画素に複数個のマイクロパール

を散布する必要がある。

【0061】ここで、1個当たりのスペーサーにどの程度の荷重がかかるかを求めてみる。今、11.3インチ(画面の対角線長さ)のパネルに10kgfの荷重が全体にかかることを想定する。11.3インチのパネルの場合、両辺は通常172.8×230.4mmであり、その面積は、約40,000mm²(400cm²)になる。スペーサーは通常1mm²に100~200個散布されるため全体では、400万個~800万個の数が散布されることになる。この数で、10kgfを除すれば、1個のスペーサーにかかる荷重は、1.25mgf~2.50mgfとなる。

【0062】もう少し具体的な数値で算出すると基板張り合わせ時にかかる圧力は0.45~0.55kg/c

m² と言われている。今、基板張り合わせ時にかかる圧力を 0.5 kg/cm² とすると、基板全体にかかる力は 200 kgf である。この数で上記 1 個のスペーサにかかる荷重を求めれば、25~50 mgf となる。

【0063】ここで、試験荷重 5.0 mN (0.51 gf) はスペーサ 10~20 個にかかる荷重に相当する。これは上述から 0.1 mm² に存在するスペーサ量に相当し、S-VGA (スーパービデオグラフィックスアレイ) の 1 画素のサイズは、288 μm × 96 μm であることを考えると 3.6 画素分に相当する。すなわち、試験荷重 5.0 mN (0.51 gf) は現状使われているパネルのインチサイズ、ディスプレイ規格から考えても通常スペーサでの RGB の 3 画素分程度に相当する。

【0064】上記のように、アクリル系の着色材料では柱状体を形成したカラーフィルタの試作 2、試作 3 がマイクロバール以上の塑性変形に対する能力を有し、ギャップ制御材料として十分に有効であることが確認された。一方、アクリル系、ポリビニルアルコール系、ポリイミド系着色材料では柱状体を形成した試作 1 のカラーフィルタでは、アクリル系の着色材料による柱状体が硬度的にはポリビニルアルコール系、ポリイミド系より低い値であることが確認できた。このことから、アクリル系のものがギャップ制御材料として十分に有効であれば、他の 2 種の材料も十分にその機能を発揮し得るものと考えられる。

【0065】(液晶表示装置に関する実施例) 上記、試作結果より、アクリル感材による 15 × 15 μm の底面断面積の柱状体を着色層上に有し、さらにカラーフィルタ基板の周囲のシール材塗布部にも、50 × 50 μm の柱状体を設けた液晶用カラーフィルタ (試作 1 による着色感材による柱状体のものと試作 3 による透明感材による柱状体のものの 2 種) を作製し、それぞれを用いて、液晶表示装置を組み立てた。まず、上記試作方法により作製された TFT 基板上にポリイミド系の配向膜を塗布し配向処理を施し対向基板を形成した。カラーフィルタ側にも同様にポリイミド系の配向膜を塗布し、配向処理を施した後、カラーフィルタ基板側の外周にシール材 (三井東圧化学株式会社製「ストラクトボンド XN-21-S-B」) を塗布し、対向基板とカラーフィルタ基板とを張り合わせ、液晶注入部を残して封着した。最後に上記のセル基板に液晶を充填して封止し、所定の駆動回路、照明装置を設けることにより液晶表示装置が完成した。完成した液晶表示装置は、いずれも対向基板とカラーフィルタ間が一定間隔に保たれ、画像表示機能試験

でも良好な結果が得られた。

【0066】

【発明の効果】本発明では、以下のような顕著な効果を有する。

①スペーサの代替部となる柱状体の材質・サイズ・強度を選定することで従来のスペーサと同様な機能を十分に持たせることができる。

②着色感材による柱状体の場合はマスクパターンを変更することで、あらたに工程を付加させず均一な間隔を有する柱状体を形成できる。透明感材による柱状体の場合は、任意の高さの柱状体を精度よく形成することができる。

③いずれの場合も一定の規則的關係で柱状体が形成され、固定されているので、スペーサーのように移動を起こし画像表示を損なうことがなく、かつ、光散乱の心配がない。

④カラーフィルタ基板周囲のシール部に柱状体を設けることにより、シール材にスペーサ材料を含ませる必要がなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の液晶用カラーフィルタの一例を示す概略構成図である。

【図 2】 本発明の液晶用カラーフィルタの一実施形態の第 1 の工程を示す図である。

【図 3】 第 2 の工程を示す図である。

【図 4】 第 3 の工程を示す図である。

【図 5】 本発明の液晶用カラーフィルタの他の実施形態の第 1 の工程を示す図である。

【図 6】 第 2 の工程を示す図である。

【図 7】 第 3 の工程を示す図である。

【図 8】 ダイナミック硬さ値を求める荷重試験を説明する図である。

【図 9】 塑性変形量、弾性変形量を求める荷重試験を説明する図である。

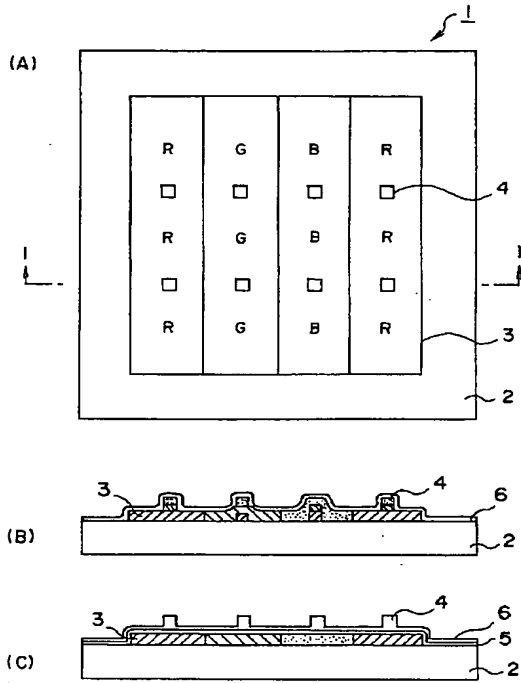
【図 10】 柱状体の荷重に対する変形量を示すグラフと測定数値である。

【図 11】 柱状体部分の ITO 破壊負荷試験の結果を示す図である。

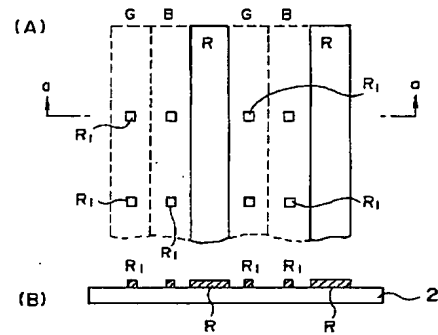
【符号の説明】

- | | |
|---|----------------|
| 1 | 液晶用カラーフィルタ |
| 2 | 透明基板 |
| 3 | 着色層またはカラーフィルタ層 |
| 4 | 柱状体 |
| 5 | 透明導電膜層 |
| 6 | オーバーコート層 |

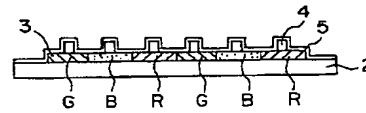
【図1】



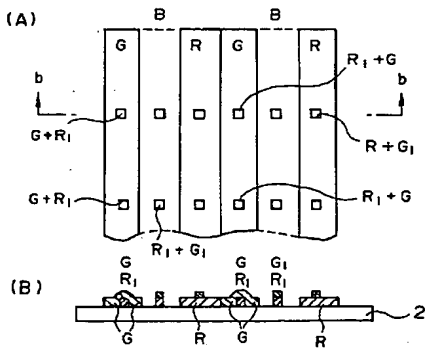
【図2】



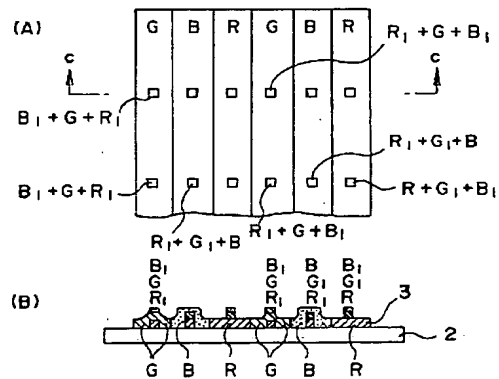
【図7】



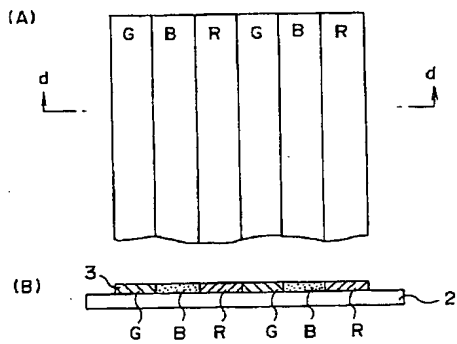
【図3】



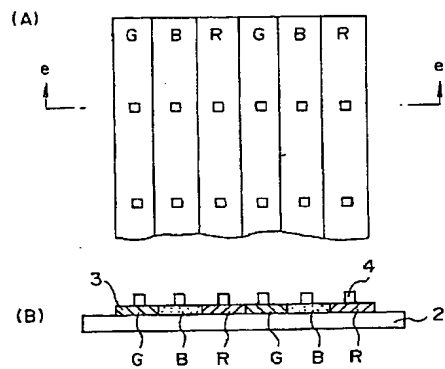
【図4】



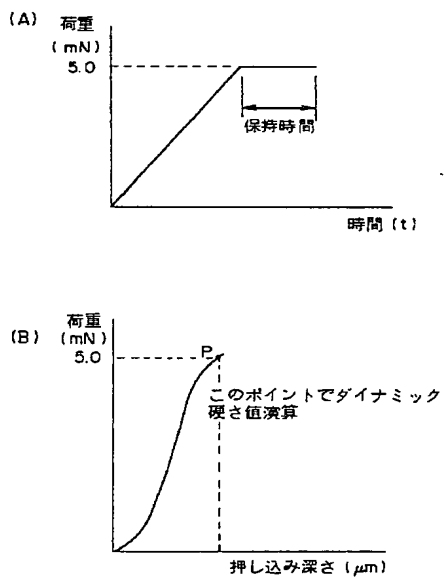
【図5】



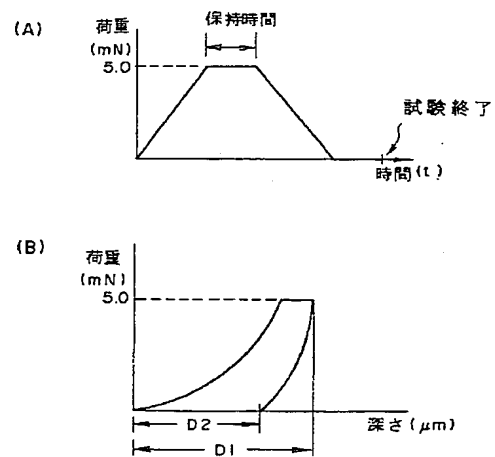
【図6】



【図8】



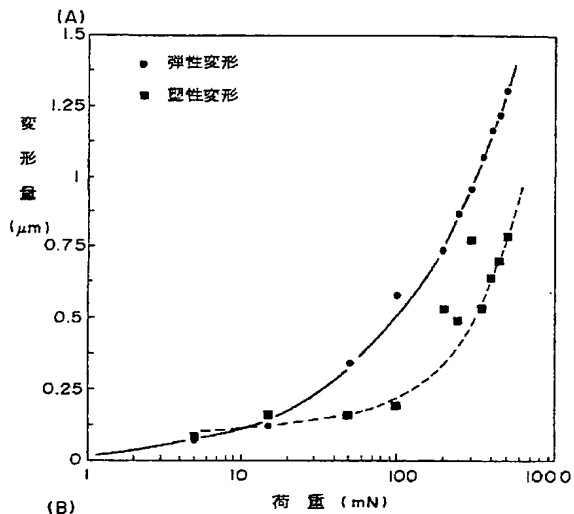
【図9】



(C)



【図10】



(B)
パールレス CF (ITO あり)

荷重 (mN)	D1 (μm)	D2 (μm)	弾性変形	塑性変形
5.007	0.157	0.087	0.07	0.087
15.005	0.283	0.161	0.122	0.161
50.1	0.507	0.164	0.343	0.164
100.06	0.782	0.201	0.581	0.201
200.2	1.274	0.533	0.741	0.533
250.5	1.366	0.492	0.874	0.492
300.4	1.739	0.776	0.963	0.776
350.2	1.613	0.537	1.076	0.537
400.3	1.814	0.641	1.173	0.641
450.6	1.929	0.702	1.227	0.702
500.5	2.104	0.791	1.313	0.791

【図11】

